

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA**

*Departament d'Enginyeria Química E.T.S.E.I.B.*

**ANÀLISI I CONTROL DE CIANURS I  
PRODUCTES RELACIONATS  
PRESENTS EN AIGÜES RESIDUALS I  
DISSOLUCIONS DE PROCESSOS  
INDUSTRIALS MITJANÇANT  
ELECTROFORESI CAPIL·LAR**

Autor: Vivenç Martí i Gregorio  
Director: Fernando Canal Bienzobas

Barcelona, novembre de 1996

## **CAPÍTOL 2:**

# **ESTUDIS PRELIMINARS SOBRE L'ANÀLISI DE CIANURS MITJANÇANT ELECTROFORESI CAPIL·LAR**

## 2.1. INTRODUCCIÓ

Els cianurs i les seves espècies relacionades són compostos solubles en medi aquós, formen ions de tamany relativament petit (pes molecular < 300) i gran part d'ells presenta absorció en la regió ultraviolada de l'espectre electromagnètic (FOS 64)(SHA 76). Aquestes propietats fan que el mode d'electroforesi capil.lar en zona lliure (CZE) amb detecció UV sigui una tècnica addient per la seva separació i detecció.

Donada la problemàtica exposada a la introducció, una de les característiques que cal millorar en els mètodes analítics aplicats a l'anàlisi de cianurs és la rapidesa i, en el cas particular de l'electroforesi capil.lar, els límits de detecció. Amb aquesta finalitat, en aquest capítol es realitzen estudis preliminars sobre les principals variables que afecten al temps de detecció i l'altura dels pics.

Per tal de seleccionar tampons de treball que permetin anàlisis satisfactòries de la mostra s'han de tenir en compte, en primer lloc, les possibles reaccions de l'ió  $\text{CN}^-$  en medi aquós exposades al capítol introductori (figura 1).

L'anió  $\text{CN}^-$  es pot volatilitzar de manera important a  $\text{HCN}_{(g)}$  quan es treballa a un pH per sota del  $\text{pK}_a$  del  $\text{HCN}_{(aq)}$  (9.2). Així doncs, tant en les mostres com en els tampons, cal mantenir el  $\text{pH} \geq 10.5$  per tal de preservar més del 95% de l'anió  $\text{CN}^-$  en la mostra i evitar possibles canvis d'especiació dels ciano-complexos metàl.lics. Si es volen analitzar ciano-complexos metàl.lics forts ( $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  i  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , p.e.) és possible operar a pH més baixos, tal i com han fet alguns autors (AHZ 89), però generalment a les mostres també hi acostuma a haver ciano-complexos que són sensibles a pH baixos. Hi ha alguns autors (BST 93)(BUH 94) que utilitzen  $\text{NaCN}$  en el tampó per tal de realitzar l'anàlisi mitjançant CE, per tant si es vol utilitzar aquest tipus de tampons cal utilitzar aquest interval de pH per tal de fer segures les operacions durant les anàlisis.

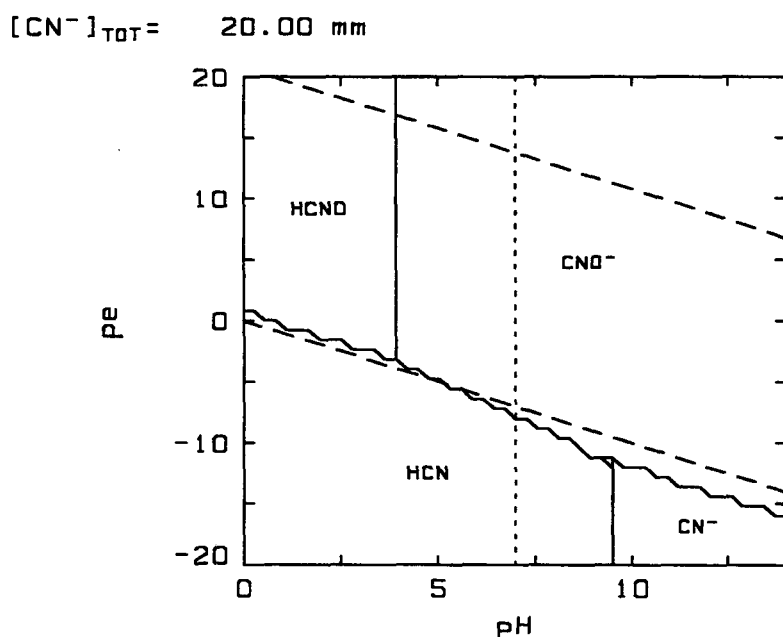


Figura 2.1. Diagrama de predomini del sistema  $\text{CN}^-$ - $\text{H}_2\text{O}$  (oxidació a  $\text{CNO}^-$ )

Un altre fet que pot influir en l'anàlisi dels cianurs és l'oxidació del  $\text{CN}^-$ . Si es considera solament el primer pas d'oxidació de  $\text{CN}^-$  a  $\text{CNO}^-$  i s'estudien les espècies predominants en l'equilibri (figura 2.1) es pot apreciar com en medi aquós i a pH bàsic l'espècie predominant en l'equilibri és l'anió  $\text{CNO}^-$  (MAH 92). Donat que l'ió  $\text{CN}^-$  existeix com a espècie estable, això implica que, fins i tot en condicions reductores, existeix una cinètica lenta d'oxidació del  $\text{CN}^-$  a  $\text{CNO}^-$ .

Aquestes característiques de l'ió  $\text{CN}^-$  recomanen l'elecció de tampons no oxidants i amb un pH per sobre de 10.5 i, per tant, s'han considerat com a alternatives amb bona capacitat de tamponació els carbonats (pH 9.6-11), fosfats (pH 10.9-12) i  $\text{NaOH}$  (pH 12-13) (PED 74). El fet de que calgui operar a valors de pH alts introdueix els grups  $\text{OH}^-$  com a possibles competidors en la complexació de metalls enfront al grup  $\text{CN}^-$  i per tant és possible que calgui introduir grups  $\text{CN}^-$  al tampó per tal que l'especiació d'algun ciano-complexe metàl·lic no es vegi afectada.

### 2.1.1. VARIABLES QUE AFECTEN EL TEMPS DE DETECCIÓ

Per tal que els analits es moguin adequadament cap al detector i per millorar la rapidesa de les anàlisis cal analitzar els principals factors que afecten a les mobilitats totals de les espècies.

Les mobilitats electroforètiques ( $\mu_{ef}$ ) dels analits que ens interessin són negatives ja que tots són anions i depenen de la naturalesa dels propis anions (carga, massa, estructura,...), de la força iònica del medi, de la temperatura i en alguns casos (àcids i bases febles) del pH.

A la taula II.1 es mostren exemples d'algunes mobilitats electroforètiques de cianurs i compostos relacionats. Es pot observar com aquests valors són força diversos, fet que ha de permetre la seva separació.

La necessitat d'operar a pH elevat pot donar lloc a mobilitats electroosmòtiques positives i elevades (JAB 93) que impediran la detecció de cianurs d'alta mobilitat en un camp elèctric positiu o la detecció de cianurs de baixa mobilitat utilitzant un camp elèctric negatiu (AGU 90).

En el cas que les mobilitats dels cianurs d'interès fossin suficientment baixes no caldria modificar la mobilitat electroosmòtica i es podria operar a pH alts i polaritats positives tal i com han realitzat alguns autors per detectar  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  i  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  (AFM 93). Aquest cas, però, es poc comú donat que els cianurs poden tenir mobilitats més elevades tal i com apareix a la taula II.1.

Per tal de garantir la detecció de tots els cianurs, el més senzill és disminuir suficientment la mobilitat electroosmòtica fins un valor per sota del valor absolut de la mobilitat del cianur més lent i utilitzar un camp elèctric negatiu.

Al capítol 1 (expressions (1.8) i (1.9)) s'ha vist que el temps de detecció depèn del voltatge aplicat, de la composició del tampó i de les longituds total de detecció ( $L$  i  $L_d$  respectivament). D'entre aquests factors, però, solament la composició del tampó permet modificar el sentit del moviment dels analits del problema.

| Anió                              | $10^8 \cdot \mu_{ef}$<br>(m <sup>2</sup> /s.V) | Anió                             | $10^8 \cdot \mu_{ef}$<br>(m <sup>2</sup> /s.V) |
|-----------------------------------|--|----------------------------------|--|
| Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> | -11.44   | SCN <sup>-</sup>                 | - 6.84   |
| Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> | -10.46   | CNO <sup>-</sup>                 | - 6.70   |
| Co(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup> | -10.25   | Au(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> | - 5.18   |
| CN <sup>-</sup>                   | - 8.08   | Au(CN) <sub>4</sub> <sup>-</sup> | - 3.73   |

Taula II.1 Mobilitats electroforètiques d'alguns cianurs i anions relacionats (25 °C i força iònica zero) calculades a partir de les seves conductivitats equivalents (LID 95)

Dins dels mètodes més utilitzats per reduir la mobilitat electroosmòtica es poden distingir els que actuen globalment sobre  $\mu_{eo}$ , els que augmenten la viscositat de la dissolució tampó i els que actuen sobre el potencial zeta (KUM 92) (KUH 90).

L'addició de dissolvents orgànics a la dissolució reguladora actua globalment sobre  $\mu_{eo}$  disminuint el seu valor (SCK 91) però normalment cal afegir una quantitat considerable de dissolvent i això fa variar altres propietats de la dissolució (absorbància, conductivitat, etc).

La viscositat del medi separador es pot augmentar utilitzant compostos de cel.lulosa o similars (HJE 85), però aquest augment interfereix en tasques d'operativitat tals com el "flushing" de la columna o la injecció per buit.

La variació del potencial zeta es pot realitzar de manera efectiva mitjançant l'aplicació d'un camp elèctric radial al capil·lar sense haver de modificar la dissolució reguladora, però aquest mètode té l'inconvenient que es necessita una instrumentació addicional (GHG 91).

L'augment de la concentració i la disminució del pH de la dissolució reguladora també redueixen el valor absolut del potencial zeta (TMN 83)(SBH

91), tot i que aquesta disminució pot no ser gaire efectiva quan s'opera a pH marcadament bàsics (JAB 93).

L'addició de petites concentracions de compostos tensoactius catiónics de cadena llarga a la dissolució reguladora disminueix de forma efectiva el potencial zeta i fins i tot pot fer canviar la seva polaritat gràcies a la interacció d'aquests cations amb les parets del capil·lar, que a pH elevats estan carregades negativament. Els tensoactius catiónics més utilitzats són els bromurs de cetil metil amoni (CTAB), de tetradecil trimetil amoni (TTAB) o de cetil piridini (CPB) per sota de la concentració micel·lar crítica (TSU 87)(HLG 89). A l'apartat experimental s'ha aplicat aquest mètode utilitzant TTAB, que té millor solubilitat en medi aquós que els altres compostos similars (JAB 93).

Un cop s'ha aconseguit que la mobilitat dels cianurs sigui l'adequada, es pot operar sobre el voltatge aplicat (expressió 1.8) per tal de disminuir el temps de detecció. A part d'influir directament sobre la velocitat de les espècies, l'augment de voltatge provoca un augment de la potència dissipada per efecte Joule que dona lloc a un augment de temperatura important si dins del capil·lar hi ha un tampó suficientment conductiu (GOI 90). Aquest escalfament, a part d'influir sobre les mobilitats, pot afectar els equilibris de les espècies que s'analitzen, l'amplada dels pics i l'operativitat de l'equip d'electroforesi (veure secció 1.5.), per tant cal realitzar un estudi de quins són els augments de temperatura que es produeixen dins de la columna i com afecten a les mobilitats.

### 2.1.2. VARIABLES QUE AFECTEN L'ALTURA DELS PICS

Un dels propòsits del mètode analític és poder arribar a detectar una concentració de cianurs per sota dels límits que estableix la legislació. Donat que la mínima concentració detectable d'una mostra està directament relacionada amb l'altura del pic electroforogràfic, es realitzarà un estudi sobre les principals variables que influeixen sobre aquest paràmetre. L'anàlisi dels factors que influeixen el soroll es deixarà pel capítol 3.

L'altura del pic depèn principalment de l'expressió de Lambert-Beer (1.16) i per tant s'han de considerar els factors que afecten l'absortivitat ( $\epsilon$ ) i

la concentració de la mostra dins del capil·lar quan travessa la finestra de detecció. L'estudi de la millora de l'altura per l'augment del camí òptic no s'ha realitzat en aquesta memòria donat que els capil·lars més àmpliament difosos són de 50  $\mu\text{m}$  de diàmetre i els detectors comercials utilitzen el camí òptic que travessa la secció de la columna. Tot i així, hi ha autors que han utilitzat estratègies i cel·les especials per millorar l'altura dels pics entre 3 i 50 cops (AGM 93).

El valor d' $\epsilon$  dels cianurs depèn de la longitud d'ona de detecció. Per tant, en primer lloc cal veure quins cianurs són suficientment detectables, i en segon terme cal establir un interval de longituds d'ona per tal de realitzar una posterior optimització dels límits de detecció dels cianurs. En el cas de que l'absortivitat d'alguns cianurs no sigui bona, en capítols posteriors es desenvoluparan metodologies per tal de realitzar la detecció indirecta o la derivatització cap a compostos que donin senyal en l'UV.

La concentració de la mostra dins del capil·lar es pot augmentar si s'utilitza l'efecte de "stacking" descrit en el capítol 1. L'aplicació d'aquesta tècnica necessita una relació de conductivitats entre el tampó i la mostra suficientment alta i la selecció d'una zona d'injecció adequada per tal de fer possible la millora de l'altura dels pics respectant les restriccions dels principals paràmetres de qualitat d'una separació electroforètica. Aquest fet implica que la conductivitat del tampó i de la mostra i el temps d'injecció seran paràmetres primordials per tal de realitzar una bona detecció dels analits d'interès.



## 2.2. PART EXPERIMENTAL

### 2.2.1. REACTIUS I DISSOLUCIONS

Les dissolucions utilitzades en els estudis de detectabilitat, mobilitat i injecció es van obtenir a partir dels reactius  $K_3Fe(CN)_6$  i  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  de Merck (Darmstadt, Alemanya);  $KAu(CN)_2$ ,  $KAg(CN)_2$  i  $CuCN$  de Johnson Matthey Chemicals (Karlsruhe, Alemanya);  $K_2Pd(CN)_4$  i  $K_2Pt(CN)_4$  d'Aldrich (Milwaukee, WI, USA);  $Na_2Ni(CN)_4$  sintetitzat a partir de  $NiSO_4$  de Merck (Darmstadt, Alemanya);  $K_2Zn(CN)_4$  d'Alfa Chemicals (Danvers MA, USA);  $KSCN$  de Sigma (St. Louis MO, USA);  $KCNO$  i  $NaClO$  de Fluka (Buchs, Suïssa) i Piridina i  $CdSO_4$  de Panreac (Barcelona, Espanya).

Les dissolucions es van preparar en excés de  $NaCN$  de Merck (Darmstadt, Alemanya) dissolt en  $NaOH$  o en òxid de calç natural escoriforme de Panreac (Barcelona, Espanya) a  $pH=11$ .

En aquest estudi s'han utilitzat tres tipus de dissolucions reguladores (fosfats, carbonats i  $NaOH$ ) a  $pH$  entre 10.5 i 12.3. Les dissolucions reguladores basades en fosfats i carbonats es van preparar respectivament a partir d'  $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$  de Merck (Darmstadt, Alemanya) i d'  $NaHCO_3$  de Merck (Darmstadt, Alemanya) en  $NaOH$  de Panreac (Barcelona, Espanya) fins ajustar-les al  $pH$  adequat.

En l'estudi d'escalfament de capil.lars s'han utilitzat dues dissolucions reguladores a  $pH=11$ , una basada en fosfats i un altra en carbonats, amb una força iònica estimada de 0.2 M ( $2.9 \cdot 10^{-2}$  M en  $Na_2HPO_4$  i  $6.9 \cdot 10^{-2}$  M en  $NaHCO_3$  respectivament ). Aquestes dissolucions es van utilitzar amb o sense bromur de tetradecil trimetil amoni,  $C_{17}H_{38}NBr$  (TTAB), d'Aldrich (Milwaukee, WI, USA) segons indica l'apartat experimental corresponent.

Per tal de calibrar la cel.la conductimètrica es va preparar una dissolució 0.01 M de  $KCl$  de Merck (Darmstadt, Alemanya). Totes les dissolucions es van realitzar en aigua desionitzada obtinguda mitjançant un sistema Millipore Milli-Q i els tampons es van filtrar amb filtres de  $0.45 \mu m$  ( LIDA (Kenosha, USA)) abans de la seva utilització.

## 2.2.2. INSTRUMENTACIÓ

L'aparell d'electroforesi utilitzat en aquest i en altres capítols va ésser un model ISCO 3850 (ISCO, Lincoln, NE, USA) que consta d'un detector UV on-column ISCO CV<sup>4</sup> amb làmpada de deuteri amb una longitud d'ona variable entre 190 i 360 nm, un mòdul d'injecció per buit (0.5 psi) i per electromigració ( $\pm 5$  KV) i una font d'alt voltatge que opera entre 0 i  $\pm 30$  KV.

Les anàlisis es van realitzar operant amb injecció per buit, una longitud d'ona entre 200 i 214 nm i un voltatge negatiu constant. Els capil·lars no modificats que es van utilitzar eren de sílica fosa amb un diàmetre intern de 50  $\mu\text{m}$  i diferents longituds de detecció i totals.

Els senyals de detecció van ésser integrats utilitzant un integrador Spectra-Physics SP-4270 (San José, CA, USA) o el software de la Varian Star Workstation (Sugar Land, TX, USA).

L'espectrofotòmetre UV/VIS amb el que es van realitzar els espectres i les mesures d'absorbància va ésser un model Shimadzu UV 240 de doble feix, amb llum de tungstè a la zona del visible i de deuteri a la zona de l'ultraviolat, i es van utilitzar cel·les de secció rectangular d'1 cm de camí òptic. L'espectrofotòmetre es va connectar a una impressora gràfica Shimadzu PR-1 per realitzar l'adquisició de dades.

Les mesures de les conductivitats en funció de la temperatura es van realitzar en una cel·la conductimètrica connectada a un conductímetre CRISON 525 (Alella, Espanya) i sumergida en cada una de les diferents dissolucions juntament amb un termòmetre de mercuri i un agitador magnètic dins d'un flascó de plàstic de tap roscable termostatitzat en un bany d'aigua mantingut a la temperatura desitjada.

Les mesures de conductància i potència elèctrica es van realitzar mitjançant els indicadors de corrent ( $\pm 1\mu\text{A}$ ) i voltatge ( $\pm 0.1\text{KV}$ ) de l'aparell d'electroforesi ISCO 3850.

L'estudi d'especiació del  $\text{CN}^-$  ha estat realitzat mitjançant el programa ECA utilitzant la subrutina PREDOM (PUI 83).

Les estimacions de la força iònica i l'especiació dels tampons s'han realitzat mitjançant un programa BASIC similar a l'utilitzat per altres autors (LAM 90) que dona la concentració de les espècies del tampó en equilibri a

25°C a partir de la quantitat teòrica de reactius i de la constant d'equilibri, tenint en compte l'efecte de la força iònica sobre l'equilibri mitjançant l'equació de Davies.

## 2.3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

### 2.3.1. ESTUDI DE LES MOBILITATS DELS CIANURS

#### 2.3.1.1. Efecte del tampó

Per tal d'esbrinar l'efecte que els tampons tenen sobre la mobilitat electroosmòtica s'han utilitzat diferents concentracions d' NaOH, de fosfats i de carbonats dins dels pH en què són operatius i s'ha mesurat el temps de detecció de la piridina (compost neutre a aquests pH) operant amb una longitud d'ona de 254 nm. Les mobilitats electroosmòtiques s'han calculat a partir de les expressions (1.8) i (1.9).

Les condicions de voltatge s'han escollit de manera que la potència generada per efecte Joule dins del capil·lar estigués per sota de 200 mW. En aquestes condicions s'espera un escalfament entre 1 i 2 °C que influirà en menys d'un 5% sobre les mobilitats com es veurà més endavant i, per tant, es considera que les variacions de mobilitats seran degudes solament a l'efecte del tampó.

Tal i com estableixen alguns autors (COO 91)(SBH 91), la mobilitat electroosmòtica es pot modelitzar a partir de la concentració del catió i de la força iònica del tampó. Per tant s'ha utilitzat un programa BASIC per calcular la concentració de Na<sup>+</sup> (catió del tampó) i la força iònica teòrica, per cada tampó utilitzat un cop s'ha ajustat el seu pH al valor desitjat.

Els resultats del càlcul de les mobilitats electroosmòtiques en funció de la concentració de Na<sup>+</sup> per les diferents dissolucions reguladores de pH entre 10.5 i 12.3 es presenten a la figura 2.2. Es pot observar com la tendència de la mobilitat electroosmòtica és disminuir conforme augmenta la concentració de Na<sup>+</sup> per tots els tipus de dissolucions i per tots els pH provats.

La representació de la mateixa mobilitat en funció de la força iònica dona resultats similars i, per tant, es veu que, en principi, es pot disminuir la mobilitat electroosmòtica augmentant la concentració de Na<sup>+</sup> en la dissolució reguladora.

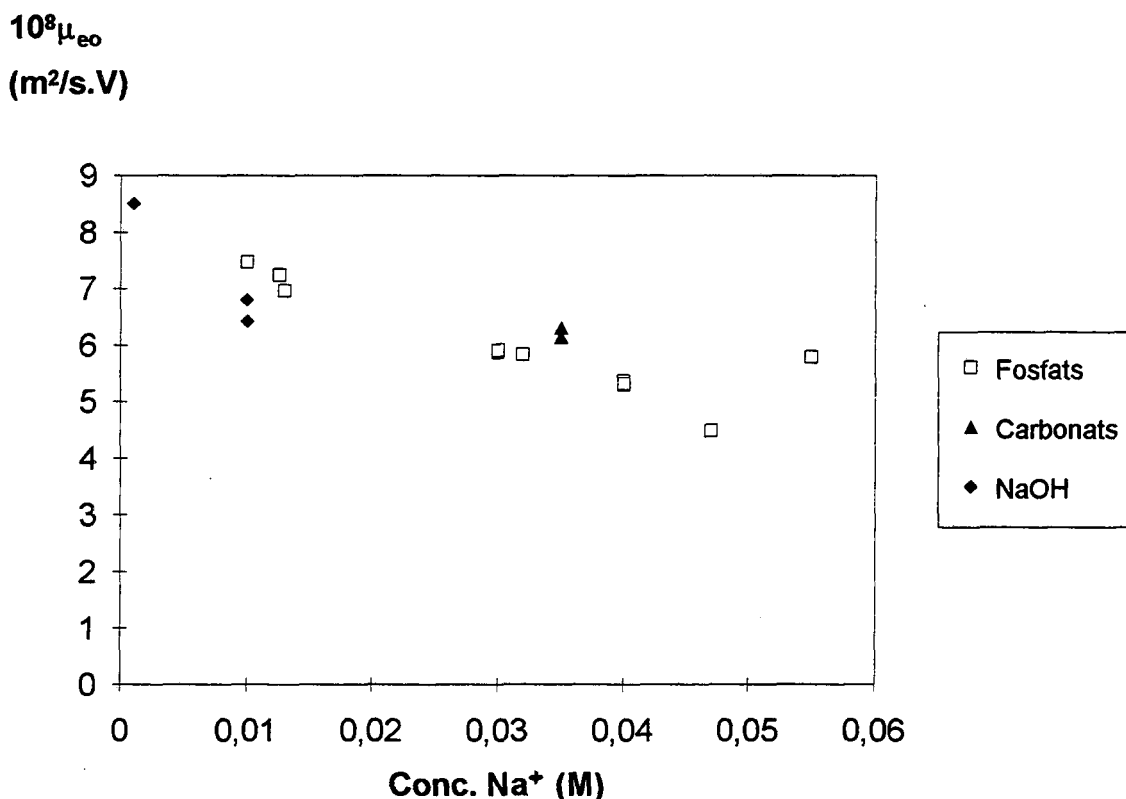


Figura 2.2. Mobilitat electroosmòtica segons concentració de Na<sup>+</sup> del tampó.

Les mobilitats electroosmòtiques que apareixen a la figura 2.2., comparades amb les mobilitats electroforètiques de la taula II.1. mostren que, a pH elevats, és difícil detectar tots els cianurs donat que les mobilitats electroosmòtiques són similars i de signe contrari a les electroforètiques i per tant les mobilitats totals són baixes, donant lloc a temps d'anàlisi elevats. Així, utilitzant un tampó de carbonats de força iònica 0.2 M es van separar i detectar els ciano-complexos de Fe i Au en 20 minuts operant a -20KV però no es va poder detectar el ciano-complexe d'Ag.

Per tal de poder analitzar el màxim nombre de cianurs en un temps curt i en condicions de voltatge menys extremes es va utilitzar l'addició de TTAB al tampó com a mètode per disminuir la mobilitat electroosmòtica del sistema.

### 2.3.1.2. Efecte del tensoactius

Per tal d'estudiar l'efecte dels tensoactius sobre les mobilitats totals d'alguns dels ciano-complexos, es va analitzar una mescla de patrons de  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ ,  $K_3Fe(CN)_6$ ,  $KAg(CN)_2$  i  $KAu(CN)_2$  utilitzant una dissolució reguladora de fosfats de força iònica 0.2 M a pH=11 amb diferents concentracions de TTAB i es va calcular la mobilitat total de cada espècie. A la figura 2.3 és pot veure com l'addició de concentracions a partir de  $2 \cdot 10^{-5}$  M de TTAB en aquest tampó augmenta, en valor absolut, la mobilitat de tots els ciano-complexos i fa possible la detecció dels d'or i argent, fet que no és possible sense tensoactiu i en les condicions indicades.

En les dissolucions reguladores amb menys tensoactiu es va poder calcular la mobilitat electroosmòtica utilitzant patrons de piridina i es va constatar que disminueix notablement amb petites concentracions de TTAB.

Dins del rang de concentracions de mostra en què es va treballar (entre 10 i 100 ppm) no es van apreciar diferències en la mesura de mobilitats i, per tant els càlculs estan fets sense distingir entre diferents concentracions. Per tal que l'escalfament per efecte Joule afectés per igual a tots els assajos i realment mesuressim l'efecte dels tensoactius, es va escollir en tots els casos un voltatge de -18 KV operant amb una columna de sílica fosa de 70 cm longitud total amb una longitud de detecció de 43.3 cm (SHA 76).

Les mobilitats electroforètiques dels ciano-complexos de Fe i Au van ser menors que les estimades a la taula II.1, diferència que s'atribueix a la força iònica del medi i a possibles hidratacions importants dels ciano-complexos. Aquests valors menors que els estimats indiquen que la disminució del fluxe electroosmòtic és un factor encara més important per tal de poder detectar correctament els cianurs.

El fet de què s'hagi utilitzat una concentració de TTAB molt per sota de la concentració micel·lar crítica en aigua ( $CMC_{TTAB} = 3.4$  mM) ens permet assegurar que no es formen micel·les i que s'està operant en CZE. Suposant que la mobilitat electroforètica dels ciano-complexos no va variar en afegir TTAB, es va observar que el fluxe electroosmòtic no es va anul·lar totalment en aquestes experiències.

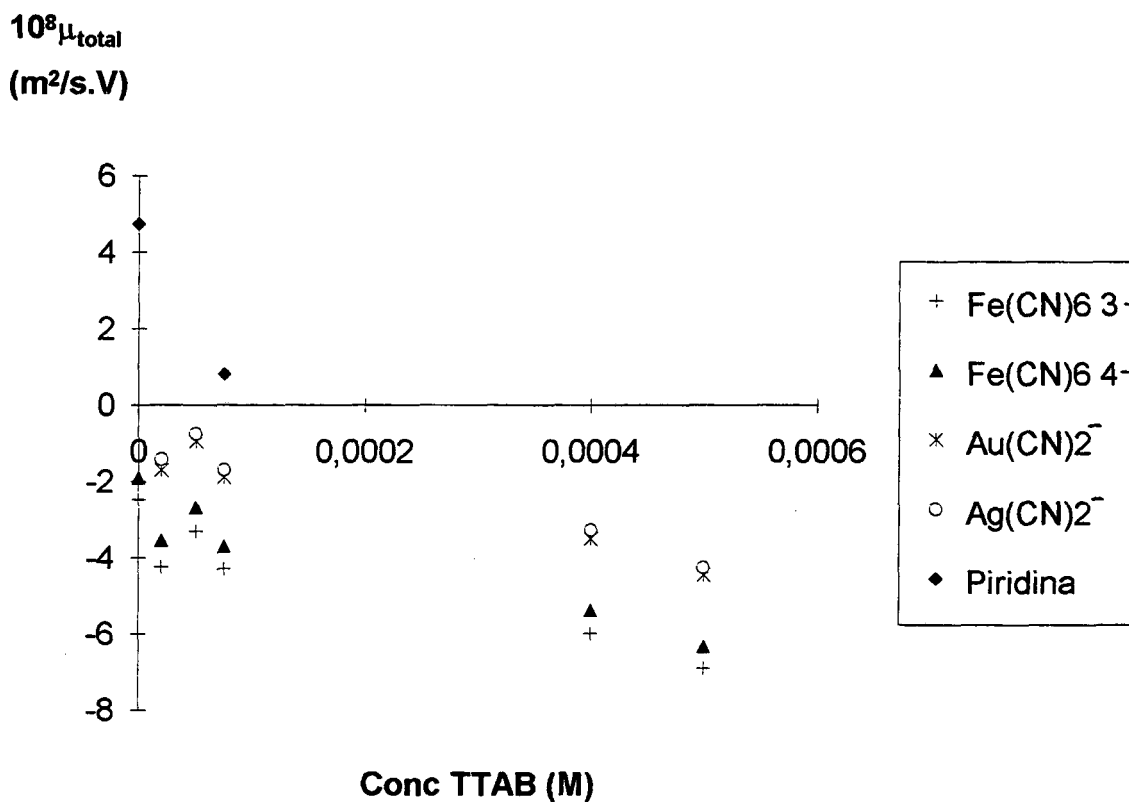


Figura 2.3. Mobilitats totals d'alguns ciano-complexos en funció de la concentració de TTAB.

Com a conclusió, s'ha vist que l'addició de concentracions baixes de TTAB en el tampó és un mètode efectiu per variar notablement la mobilitat total de les espècies sense afectar la conductivitat i altres propietats dependents de la concentració.

### 2.3.1.3. Influència de l'efecte Joule

Per tal d'estudiar l'escalfament del tampó per efecte Joule, en primer lloc es va mesurar la variació de conductivitat amb la temperatura d'un tampó de fosfats i un altre de carbonats, tots dos amb 0.2 M de força iònica i pH= 11, entre 20.8 i 42.8 °C.

Per comprovar la linealitat de la conductivitat amb la temperatura i, en general, si la correlació entre varies variables és lineal, en aquest i en posteriors apartats hom es pot guiar pels valors del coeficient de correlació  $r$  o millor realitzar una prova d'hipòtesi de significància de la regressió agafant com a hipòtesi nul·la que l'explicació del model no és significativa. Aquesta es rebutjarà (és a dir, la regressió lineal s'acceptarà com a bona) si:

$$F_{\text{cal}} = (\text{SC}_{\text{EXP}} / (p - 1)) / (\text{SC}_{\text{R}} / (n - p)) > F_{(p-1, n-p, \alpha)} \quad (2.1)$$

$$\text{on } \text{SC}_{\text{EXP}} = \sum_i (y_i^* - Y) \quad (2.2) \quad \text{i} \quad \text{SC}_{\text{R}} = \sum_i (y_i - y_i^*) \quad (2.3)$$

sent  $p$  el nombre de paràmetres del model,  $n$  el nombre de punts,  $\alpha$  el nivell de significació i  $y_i$ ,  $y_i^*$  i  $Y$  el valors individual, predit pel model i promig de les respostes mesurades, respectivament.

Aquesta metodologia de validesa de models de regressió serà la que s'agafarà al llarg de la memòria (especialment en el capítol 3) tot i que en el cas de correlacions lineals conegudes (en quantificació, per exemple) s'utilitzarà el coeficient de correlació, que es relaciona amb els anteriors paràmetres segons l'expressió

$$r^2 = \text{SC}_{\text{EXP}} / (\text{SC}_{\text{EXP}} + \text{SC}_{\text{R}}) \quad (2.4)$$

Els resultats de la regressió lineal de la conductivitat d'aquestes dissolucions en funció de la temperatura van donar un model globalment bo ( $F_{\text{cal}} = 240074$  i  $205688$  pels tampons de fosfats i carbonats respectivament, que són molt més grans que  $F_{(1, 60, 0.05)}$  i  $F_{(1, 56, 0.05)}$ , amb un valor obtingut de taules estadístiques de l'ordre de 4) mostrant que el model lineal donat per l'expressió (1.40) és correcte.

Els valors de les variacions de conductivitat amb la temperatura van ser de  $0.2035 \pm 0.0004$  i  $0.2478 \pm 0.0005$  mS/cm.°C pels tampons de fosfats i carbonats que corresponen a valors de  $K_1$  (veure apartat 1.5) de  $0.0255$  i  $0.0237$  °C<sup>-1</sup> respectivament quan es va agafar com  $T_0$  la temperatura ambient



dels assaigs CE. Els valors de  $K_1$  obtinguts, doncs, són propers al 2%, resultats similars als d'altres autors amb altres dissolucions (HIN 75).

Coneguts els valors de  $K_1$  es van fer circular les dues dissolucions tampó durant 20 minuts dins del capil.lar fins que s'estabilitzés la mesura del corrent. Un cop estabilitzat es van seleccionar valors de potencial constant entre 3.5 i 30.7 kV a intervals entre 0.5 i 1 KV i es van anotar els valors de corrent que indicava l'aparell després d'esperar entre 2 i 5 minuts a que s'estabilitzés la lectura.

A partir dels valors del corrent i del voltatge es va calcular la conductància (expressió (1.45)) i la potència dissipada per efecte Joule (1.49) que van permetre, a partir dels valors de  $K_1$ , el càlcul de l'augment de temperatura a partir de l'expressió (1.47).

Per tal d'estimar l'augment de temperatura de la dissolució dins del capil.lar es va calcular  $C_0$  a partir de la regressió dels 7 primers punts i es van obtenir rectes de calibratge satisfactòries ( $F_{cal}=1246$  pels dos casos que va ser superiors a  $F_{(1, 5, 0.05)}= 6.608$ ) amb pendents de 2.69 i 3.46  $\mu A/KV$  respectivament i ordinades a l'origen pràcticament nul·les.

Als assajos per CE es va utilitzar un capil.lar de 68.2 cm de llargada total i 39.8 cm de longitud de detecció en el cas de les dissolucions de fosfats i de 67 cm de llargada total i 38.5 cm de longitud de detecció en el cas de les dissolucions de carbonats.

Aplicant l'expressió (1.47) es van poder estimar els augments de temperatura en funció d'E tal i com mostra la figura 2.4. Es pot observar com l'augment de temperatura en les dissolucions pot ser força elevat per qualsevol dels dos tampons (fins més de 60°C) i, per tant, les propietats de la mostra es poden veure notablement afectades per aquesta causa.

Les anteriors figures es poden linealitzar si es representa l'augment de temperatura en funció de la potència dissipada (expressió (1.49)) tal i com mostra la figura 2.5. Es pot observar com en tots dos tampons l'alineació és similar donat que l'expressió (1.49) preveu que aquest tipus de correlació és independent del tipus de tampó. Les regressions lineals de tots dos tampons també van ser satisfactòries ( $F_{cal}= 15059$  i  $9006$  molt més grans que  $F_{(1, 56, 0.05)}$  i  $F_{(1, 64, 0.05)}$  de l'ordre de 4) demostrant la validesa del model proposat.

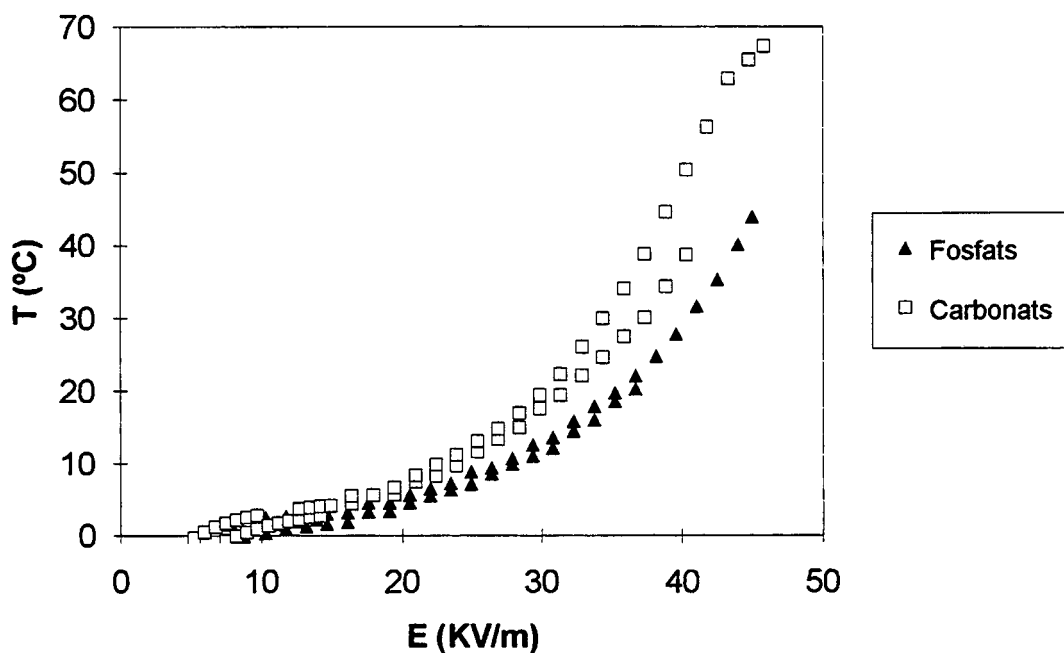


Fig 2.4. Càlcul de temperatures dins del capil·lar en funció del camp elèctric aplicat utilitzant tampons de fosfats i carbonats 0.2 M de força iònica.

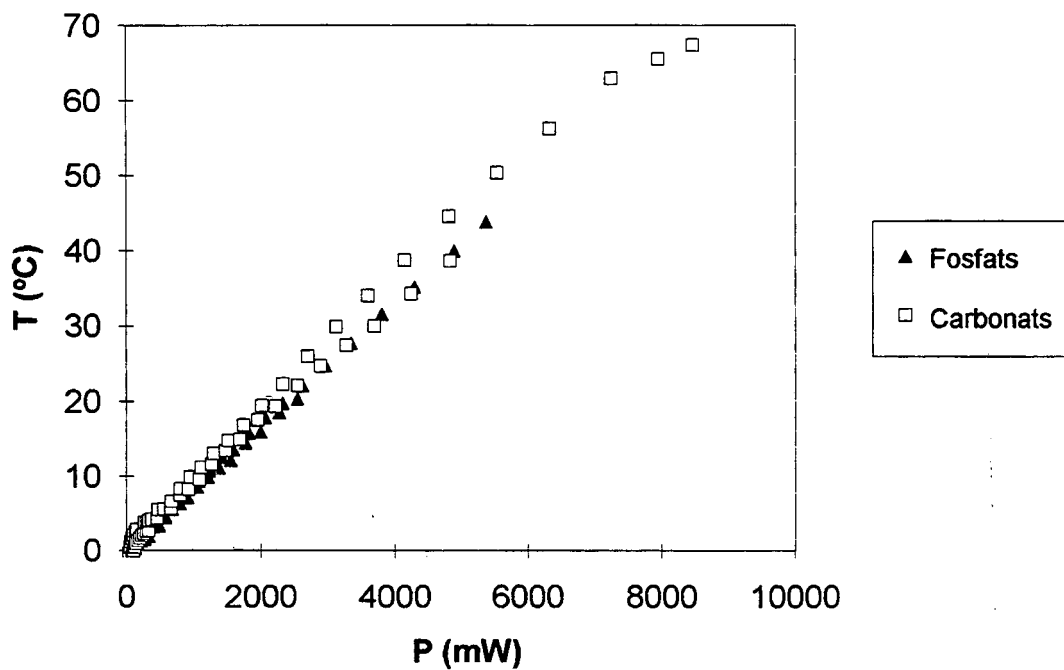


Figura 2.5. Temperatura calculada en funció de la potència elèctrica dissipada pel capil·lar: utilitzant tampons de fosfats i carbonats 0.2 M de força iònica.

Els pendents obtinguts van ser  $8.23 \pm 0.07$  i  $8.46 \pm 0.09$  °C/ W que, substituïts al pendent de l'expressió (1.49) van donar  $B_i = 0.095$  pel cas dels fosfats i  $B_i = 0.094$  per als carbonats que són similars al valor  $B_i = 0.09$  obtingut en altres treballs pel mateix aparell (MAR 92). D'altra banda, es pot constatar com l'augment de temperatura operant per sota de 200 mW es troba entre 1 i 2 °C i com la hipòtesi del model ( $B_i < 0.1$ ) es compleix just en el límit.

El càlcul de  $B_i$  permet estimar el valor de les condicions crítiques de voltatge per tal d'evitar sobreescalfament per efecte autotèrmic. En els tampons que s'han utilitzat, els camps crítics amb els que s'esperen condicions tèrmiques inestables a partir de l'expressió (1.44), utilitzant una conductivitat tèrmica de la dissolució 0.6 W/m.K, serien de  $E_{crit} = 67.2$  KV/m i 57.6 KV/m pel tampó de fosfats i carbonats respectivament. Aquests valors cauen fora dels valors d'E que se li pot donar amb la font de voltatge utilitzant aquests capil.lars i, per tant, l'operativitat de l'aparell és segura.

Per tal de comprovar com afecta la temperatura a les mobilitats electroosmòtiques i electroforètiques dels analits, es van realitzar assajos CE utilitzant els mateixos tampons d'anteriors apartats i calculant les mobilitats pels diferents camps elèctrics aplicats

Les espècies de les quals es va estudiar la mobilitat van ésser la piridina i l'espècie  $Ag(CN)_2^-$ , que és la més lenta detectada en el grup dels metalls de minerals de l'or i l'argent i, per tant, la que marca el temps total d'anàlisi. Pel cas de la piridina es van utilitzar les dissolucions reguladores sense TTAB mentre que en el cas de l'espècie  $Ag(CN)_2^-$  es va afegir una concentració  $5 \cdot 10^{-5}$  M de TTAB que, a efectes de conductivitat, es comporta igual que la dissolució de fosfats de l'apartat anterior.

En aquests assajos CE es van aplicar voltatges entre -10 i -25 KV que es van repetir entre 2 i 5 cops. Les concentracions de les mostres que es van injectar van ser 39.2 ppm de piridina, i entre 5 i 64.8 ppm d'argent en forma de  $Ag(CN)_2^-$ .

Les temperatures dins de la columna es van calcular per interpolació lineal dels 4 valors de camp elèctric més propers de la figura 2.4.

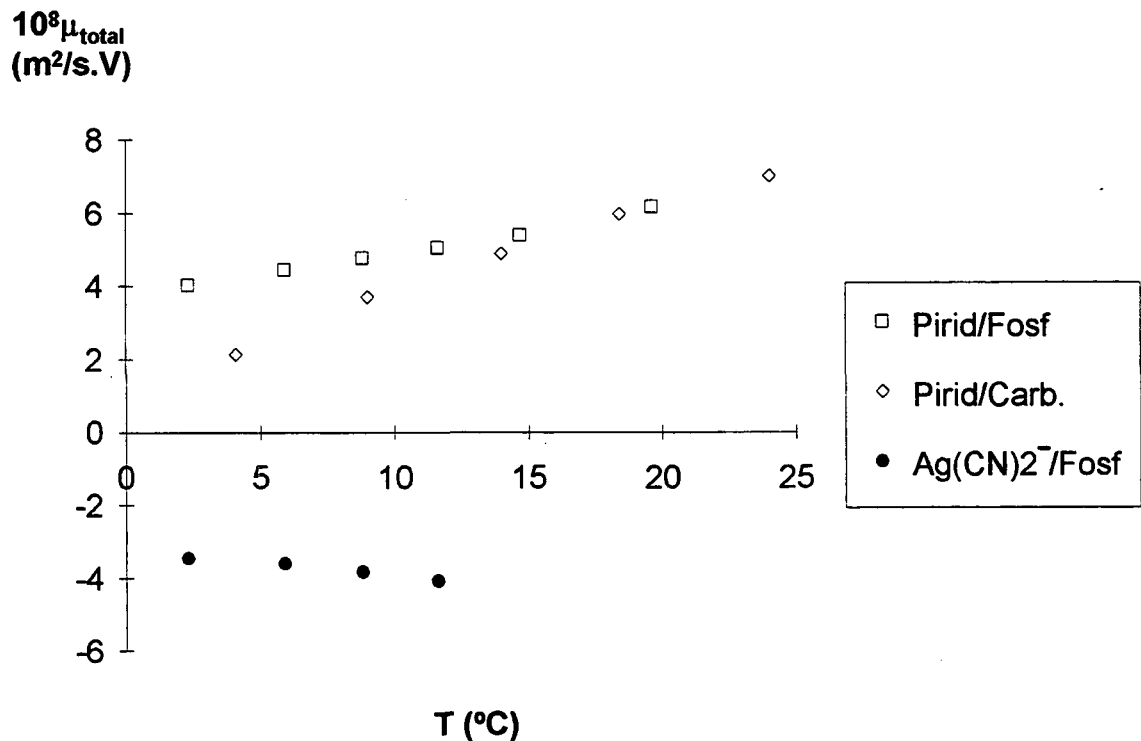


Figura 2.6. Variació de les mobilitats de la piridina i del cianur de plata en funció de la temperatura calculada

Els resultats apareixen en la figura 2.6. on es va observar una bona linealitat en tots el casos ( $F_{cal}$  van valer 164, 247 i 37 enfront dels valors tabulats  $F_{(1, 3, 0.05)}=10.1$ ,  $F_{(1, 4, 0.05)}= 7.7$  i  $F_{(1, 2, 0.05)} = 18.5$  respectivament) que indica que l'expressió (1.31) és correcta.

L'ordenada a l'origen és la mobilitat en el cas de que no hi hagi escalfament. Agafant aquesta mobilitat com a referència es poden obtenir els valors de  $K_2$  (expressió (1.48)) que van ser 0.18, 0.033 i 0.021 °C<sup>-1</sup> per la mobilitat electrosmòtica utilitzant els tampons de carbonats i de fosfats i la total del  $Ag(CN)_2^-$  respectivament.

Es pot observar que el medi és un factor que influeix notablement en la variació de la mobilitat electrosmòtica amb la temperatura, fent que aquesta variació sigui molt més gran en el cas del carbonat que en el de fosfat. En aquest últim tampó s'obtenen valors de variacions de mobilitats amb la temperatura similars als que apareixen en la bibliografia ( $K_2$  de l'ordre del 2 %).

Pot observar-se que en el cas del  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  l'escalfament afavoreix l'obtenció d'un temps d'anàlisi curt i que el tampó de carbonat, per ser més concentrat en  $\text{Na}^+$ , té un flux electroosmòtic molt més baix que el de fosfat si l'escalfament és moderat.

Com a conclusió s'ha vist que la modificació de les mobilitats totals amb TTAB és un bon mètode per actuar sobre el temps de detecció dels analits. Operar sobre el tipus de tampó, la concentració de  $\text{Na}^+$  o el pH (dins del rang de treball entre 10.5 i 12.3) no resulta tant efectiu com afegir TTAB.

La utilització de voltatges elevats conjuntament amb tampons conductius provoca escalfaments que augmenten les mobilitats i que poden afectar l'operativitat de les anàlisis o l'estabilitat de la mostra, factors que s'han de tenir en compte quan s'utilitzen tampons considerablement conductius.

## 2.3.2. ESTUDI DE L'ALTURA DE PICS DE CIANURS

### 2.3.2.1. Espectres UV dels cianurs

Per tal de realitzar l'estudi dels espectres UV, els cianurs s'han agrupat segons les aplicacions que es desenvolupen en la segona i tercera part d'aquest treball. En la segona part s'estudien els ciano-complexos metàl·lics provinents de la lixiviació de minerals d'or (capítol 4) i de la lixiviació de convertidors d'automòbil (capítol 5), mentre que la tercera part (capítol 6) es dedica majoritàriament a l'estudi del cianur lliure i compostos relacionats, la majoria dels quals com es veurà més endavant, no donen absorció a l'UV

Els espectres UV de les dissolucions de cianurs s'han realitzat entre 190 i 290 nm que és l'interval on, globalment, els cianurs objecte de l'estudi presentaven una absorció més elevada i que s'enmarca dins de l'operativitat del detector UV utilitzat en l'equip de CE (entre 190 i 360 nm).

L'espectrofotòmetre es va calibrar amb aigua desionitzada i es va escollir com a referència la dissolució de fons que tenia la dissolució patró de cianur.

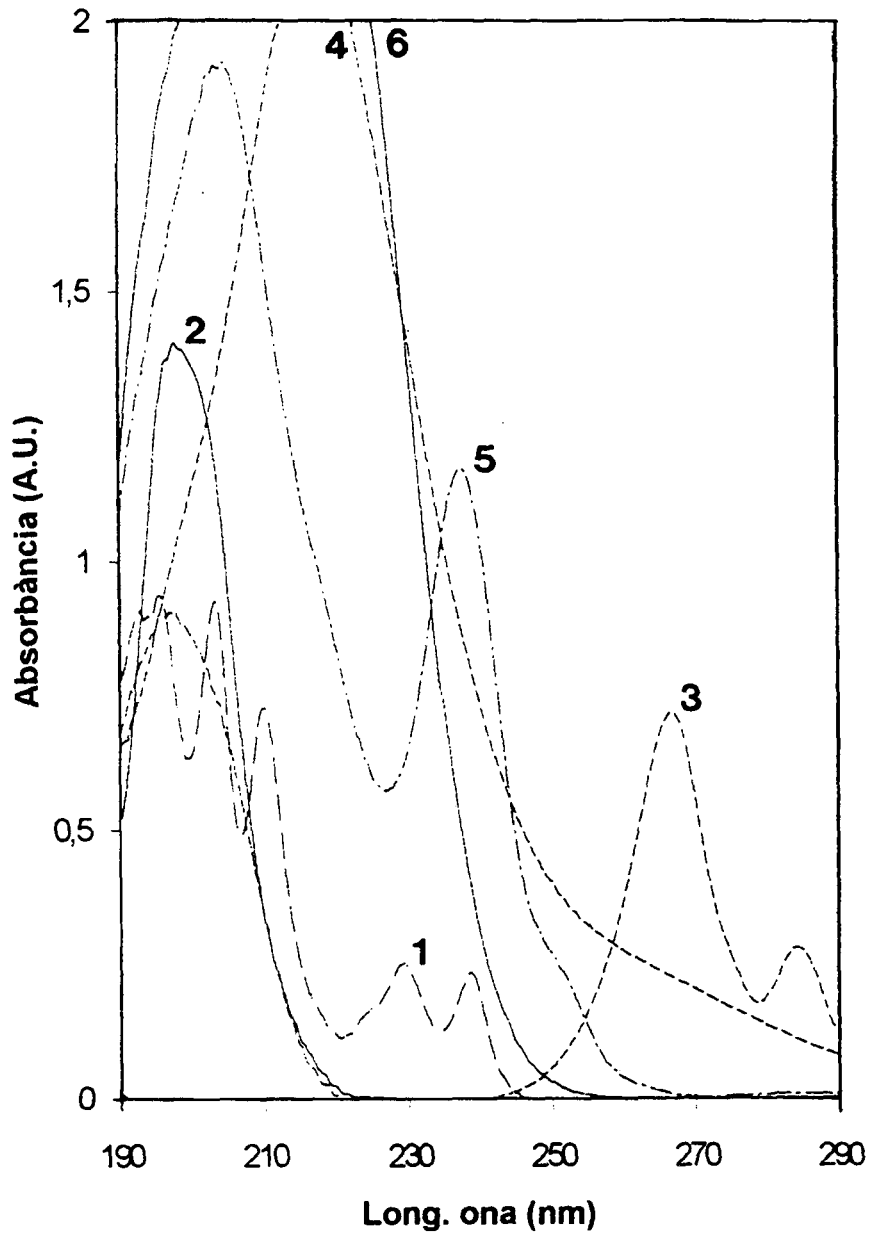


Figura 2.7. Espectres UV de cianurs presents en lixiviat de minerals d'or:

1-  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  2-  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  3-  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  4-  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  5-  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  6-  $\text{SCN}^-$

## Grup de cianurs presents en lixiviats de minerals d'or

En les dissolucions de lixiviats del mineral d'or i d'argent es va detectar la presència dels cianurs d'Au(I), Ag(I), Fe(II), Ni(II), Cu(I) i de  $\text{SCN}^-$ , que segons els estudis d'especiació teòrica (veure apartat 4.3.4.) corresponen a les espècies  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  i  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ , les quals presenten els espectres UV mostrats en la figura 2.7. La dissolució de fons utilitzada va ser aigua desionitzada en tots els casos, excepte pels cianur de Cu(I) i Ag(I) on es va utilitzar com a referència una dissolució de 1000 ppm de NaCN a pH=11, ja que aquests compostos es van dissoldre en aquesta dissolució donada la seva baixa solubilitat en aigua. L'elecció d'aigua com a dissolució de fons és recomenable ja que permet obtenir un espectre fiable en la zona de 190 a 210 nm. En cas d'utilitzar una dissolució de fons amb NaCN i NaOH mai s'aconsegueix exactament la mateixa concentració en els patrons i en la dissolució de referència, per la qual cosa els resultats obtinguts entre 190 i 210 nm són poc fiables.

La concentració dels cianurs va ser en tots els casos de  $10^{-4}$  M en cada metall (excepte en el cas del cianur de Ni(II) on es va utilitzar una concentració de  $7.7 \cdot 10^{-5}$  M) per tal de comparar les absortivitats entre els cianurs de la mostra.

Els espectres de la figura 2.7 mostren que els compostos que tenen una absortivitat més elevada són el  $\text{SCN}^-$  (entre 200 i 220 nm), el cianur de Cu(I) (màxim principal entre 205 i 210 nm i un altre inferior entre 230 i 240 nm) i el de Fe(II) (màxim entre 215 i 220 nm). El cianur de Ni(II) presenta un màxim absolut prop de 200 nm i dos màxims relatius característics a 267 nm i 285 nm, mentre que el cianur de Au(I) té màxims situats prop de 205 i 210 nm i el cianur de Ag(I) un màxim únic als 205 nm.

A grans trets, doncs, els cianurs d'aquest grup presenten màxims entre 200 i 220 nm, zona que, tot i no ser selectiva, permet la detecció de tots els possibles cianurs després d'una separació prèvia mitjançant CE.

Els espectres UV que apareixen a la figura 2.7 són coincidents amb els resultats obtinguts prèviament per altres autors (BSR 54)(BRI 57). Els cianurs d'Au(I) i Ag(I) són els que presenten un valor d'absortivitat més baix i

precisament aquests metalls són els que estan en una concentració més baixa en les mostres són els més importants que cal detectar, per la qual cosa caldrà realitzar un estudi d'optimització del senyal d'aquests dos cianurs a l'entorn dels valors dels seus màxims espectrals (200 a 215 nm).

El  $\text{SCN}^-$  pot suposar una interferència espectrofotomètrica important degut a la seva elevada absorptivitat i a que, tal i com es mostra al capítol 4, està present en grans quantitats en els lixiviats de minerals. La utilització de CE ha de permetre una resolució satisfactòria del  $\text{SCN}^-$  de la resta de ciano-complexos.

### **Grup de cianurs i espècies relacionades presents en lixiviats de convertidors d'automòbil**

En els lixiviats de convertidors d'automòbil es van detectar els cianurs de Pt(II), Pd(II), Rh(III), Cu(I), Fe(II), Ni(II) i l'anió  $\text{NO}_3^-$  que segons els estudis d'especiació posteriors (veure apartats 4.3.4. i 5.3.3) corresponen a les espècies  $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$ ,  $\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ,  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ . No es va poder obtenir l'especiació dels cianurs de Rh(III) per falta de dades bibliogràfiques, però com s'explica a l'apartat 5.3.3.5. s'ha assumit que l'espècie present en les condicions analítiques pot ser el  $\text{Rh}(\text{CN})_6^{3-}$

Els espectres UV dels cianurs de Pt(II), Pd(II), Rh(III) i de  $\text{NO}_3^-$  quals apareixen a la figura 2.8., mentre que els dels cianurs de Fe(II), Cu(I) i Ni(II) ja s'han mostrat a la figura 2.7. En el cas del Rh es va utilitzar una dissolució de fons de NaCN 5% i NaOH 0.1 M mentre que en la resta es va utilitzar aigua desionitzada com a referència. La concentració de tots els metalls i del  $\text{NO}_3^-$  va ser de  $10^{-4}$  M.

En el cas del cianur de Pt(II) s'observa una elevada absorptivitat i apareix un màxim absolut a 215 nm i un de relatiu a 255 nm. El cianur de Pd(II), per contra, mostra una absorptivitat molt baixa amb una zona màxima entre 205 i 220 nm. El cianur de Rh(III) té un màxim prop de 205 nm i un espectre similar al del  $\text{NO}_3^-$ , el qual presenta un màxim prop de 200 nm.

Així doncs, s'observa que tots els compostos d'aquest grup absorbeixen entre 205 i 215 nm. Els espectres mostrats també són coincidents amb els que apareixen en la bibliografia (SAW 94)(BSR 54).



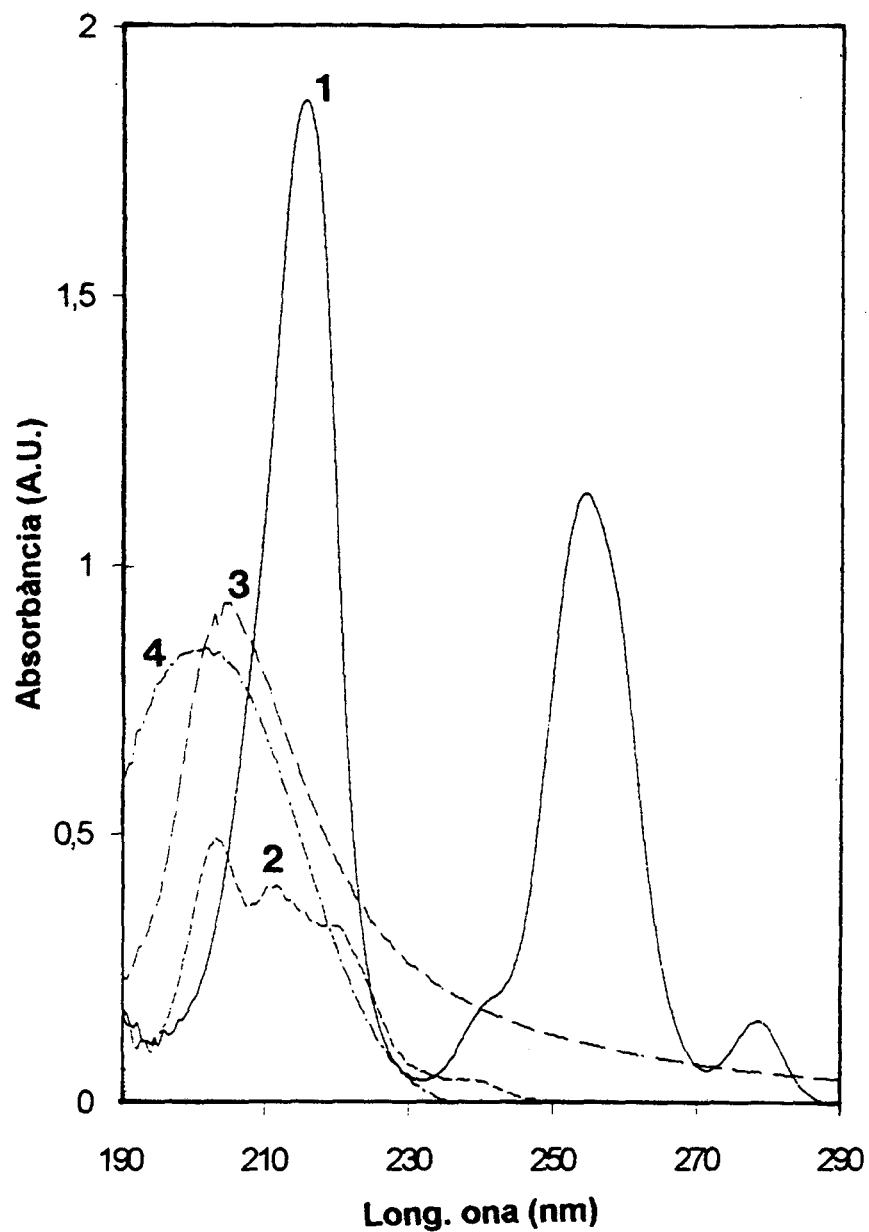


Figura 2.8. Espectres UV de cianurs presents en llixiviats de convertidors d'automòbils:

1-  $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$  2-  $\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$  3-  $\text{Rh}(\text{CN})_6^{3-}$  4-  $\text{NO}_3^-$

Novament es presenta l'inconvenient de que el cianur de Pd(II) absorbeix poc i a més es troba en petites concentracions en els lixiviats, per tant caldrà realitzar una optimització de la longitud d'ona de detecció a l'entorn del seu interval d'absortivitat.

El cianur de Rh(III) no es va poder especiar per falta de dades bibliogràfiques, però s'assumeix l'espècie  $\text{Rh}(\text{CN})_6^{3-}$ .

### **Grup de cianurs i espècies relacionades no detectables en UV**

Utilitzant la mateixa metodologia que en els casos anteriors, es va observar que concentracions de 500 a 1000 ppm de NaCN a pH=11 no van donar senyal en l'ultraviolat quan es comparaven respecte a la seva dissolució de fons, fet que permet realitzar espectres en excés de  $\text{CN}^-$  (com en el cas dels cianurs de Cu(I), Ag(I) i Rh(III)).

De la mateixa manera, pel cas del  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$  es va obtenir un senyal molt baix d'absorció al treballar amb concentracions de 500 ppm fet que indicava que aquest complex tampoc es pot detectar per detecció UV directa.

En afegir concentracions de  $\text{Cd}^{2+}$  de  $10^{-4}\text{M}$  a dissolucions de 1000 ppm de NaCN tampoc es va obtenir cap senyal d'absorbància en la zona de l'espectre estudiada.

La manca de detectabilitat en l'UV del NaCN i dels cianurs de Zn(II), Cd(II) és coincident amb els resultats obtinguts per altres autors (BSR 54)(BRI 57). Aquest fet provoca que sigui necessari desenvolupar altres tècniques d'anàlisi com la detecció indirecta o la derivatització per tal de poder detectar aquests compostos

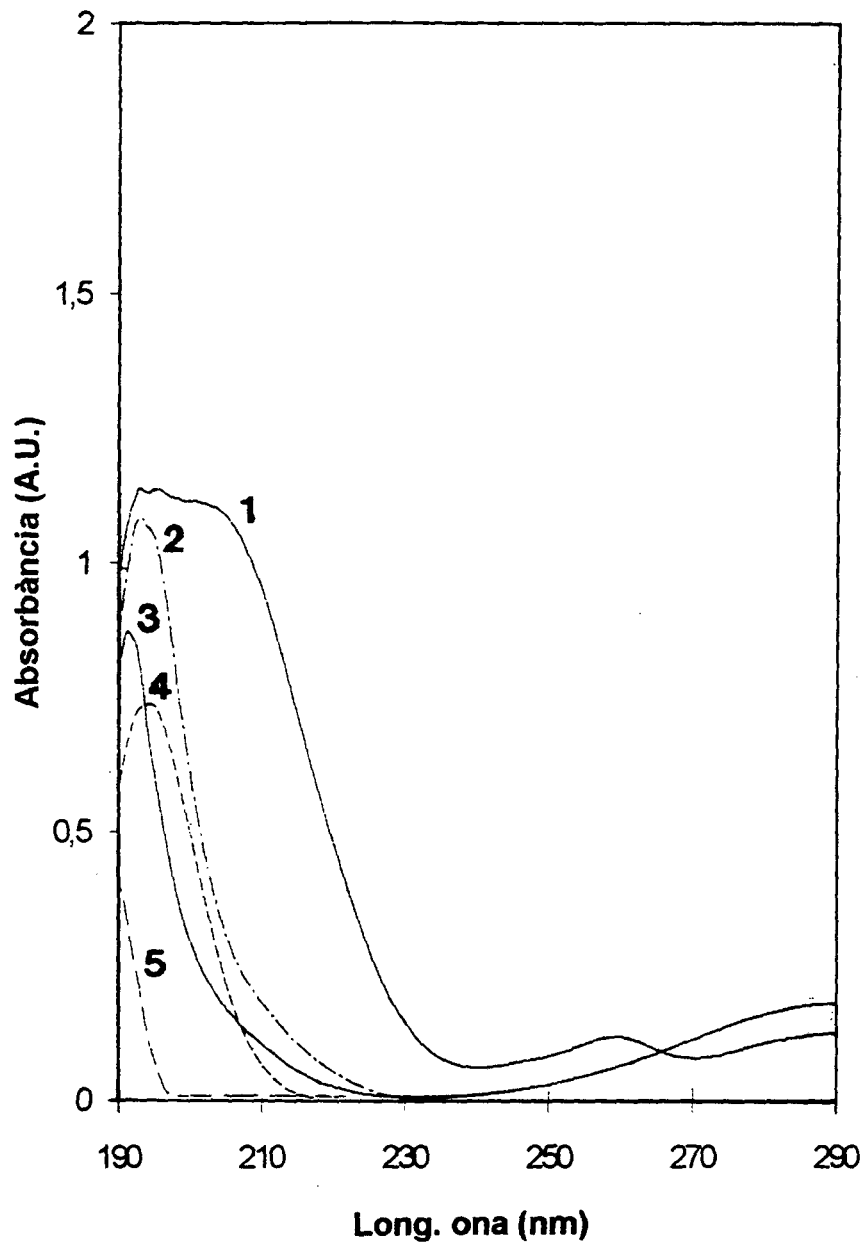


Figura 2.9. Espectres UV de productes de degradació dels cianurs

1-  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  2-  $\text{CO}_3^{2-}$  (pH=11) 3-  $\text{ClO}^-$  (pH=11) 4-  $\text{CNO}^-$  5-  $\text{Cl}^-$

## Grup de productes d'oxidació dels cianurs

Al llarg de la memòria s'observarà com apareixen una sèrie de productes relacionats amb l'oxidació dels cianurs ( $\text{CNO}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , cianur de Fe(III)) i subproductes provinents dels oxidants ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ) dels quals caldrà fer-ne un estudi espectral a la regió UV per determinar si poden arribar a interferir en la detecció dels cianurs d'interès.

A la figura 2.9 apareixen els espectres d'aquests compostos. En tots els casos la concentració és de  $10^{-3}$  M pels diferents anions, excepte en el cas del cianur de Fe(III) que és  $10^{-4}$  M en Fe.

S'observa com els productes de oxidació presenten màxim d'absortivitat a la zona dels 200 nm, tot i que la seva absorbància és relativament menor que la dels ciano-complexos. D'altra banda, la baixa detectabilitat del  $\text{Cl}^-$ , i del  $\text{CNO}^-$  fa que la detecció directa no sigui un bon mètode pel seguiment d'aquestes espècies.

### 2.3.2.2. Efecte "Stacking"

Per tal de poder utilitzar l'efecte "stacking" com a mètode per a millorar l'altura dels pics de l'electroforograma es van realitzar anàlisis de mostres amb la mateixa concentració d'analits, però variant la conductivitat de la matriu utilitzant diferents concentracions de NaCN. La conductivitat (5 mesures) i la composició de les matrius es mostra a la Taula II.2.

Cada mostra estava formada per una mescla de 6 ppm de  $\text{SCN}^-$ , 1.3 ppm de Fe com a  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , 2.4 ppm de Ni com a  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ , 7.1 ppm de Cu(I) com a  $\text{CuCN}$ , 5.4 ppm de Ag com a  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  i 5 ppm de Au en forma de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ .

Les mostres es van injectar en un capil·lar de sílica fosa de 58 cm de longitud total i 32 cm de longitud de detecció, aplicant el buit durant 30 segons. El tampó que es va utilitzar és el que apareix a la taula II.2. El voltatge aplicat va ser de -12 KV i la longitud d'ona seleccionada de 204 nm.

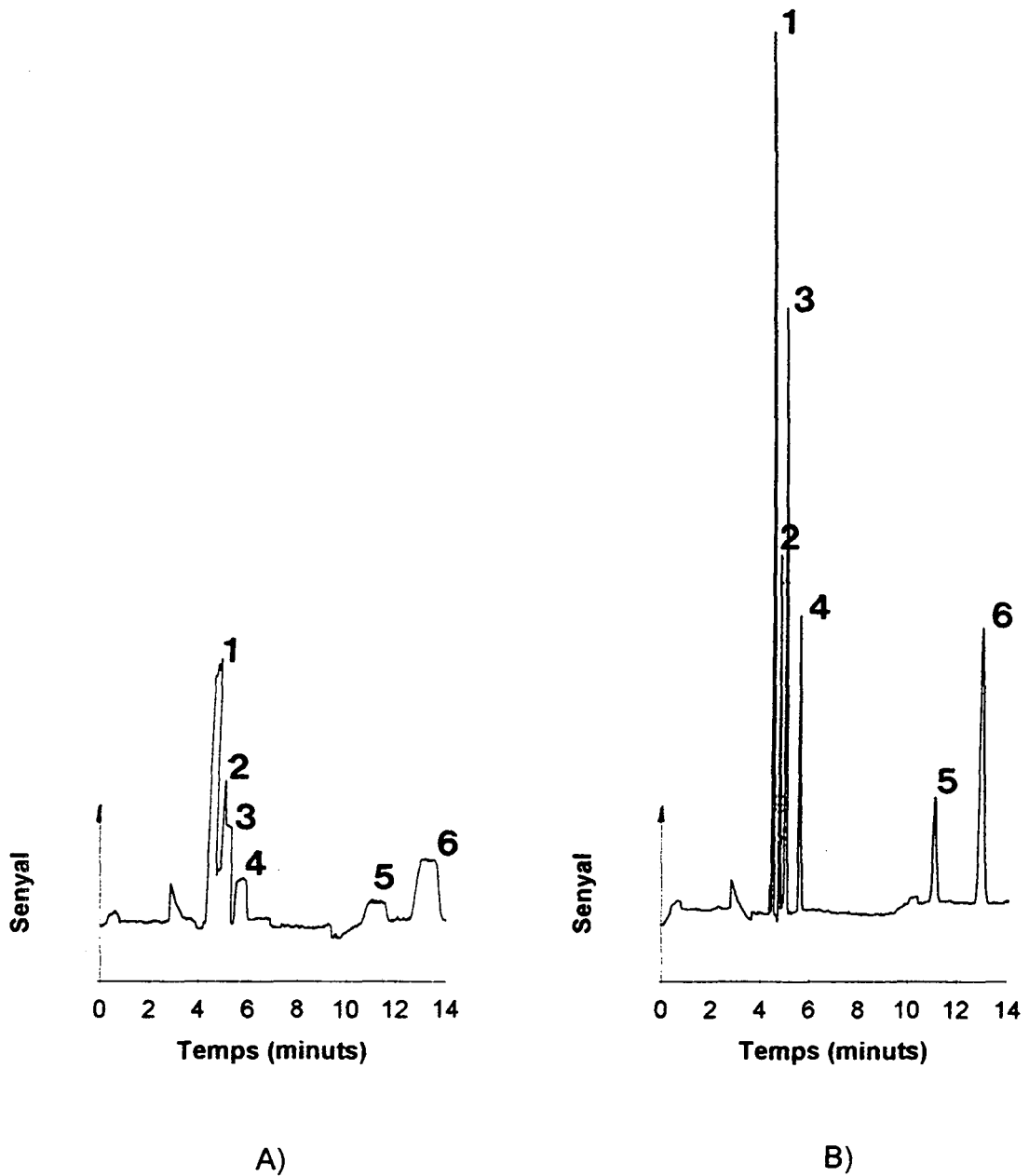


Figura 2.10. Electroforogrames d'una mostra amb la mateixa concentració d'analits amb matrius: A) M1 B) M6

1-  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  2-  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  3-  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  4-  $\text{SCN}^-$  5-  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  6-  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$

| Mostra | Matriu de fons   | Conductivitat (mS/cm) |
|--------|--|-----------------------|
| M1     | Tampó  | 6.74 ± 0.02           |
| M2     | NaCN 1000  | 2.30 ± 0.02           |
| M3     | NaCN 500   | 1.403 ± 0.003         |
| M4     | NaCN 200   | 0.782 ± 0.003         |
| M5     | NaCN 100   | 0.573 ± 0.003         |
| M6     | NaOH pH=11   | 0.362 ± 0.003         |
| Tampó  | Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 20 mM, NaCl<br>36 mM pH=11<br>1mM NaCN<br>10 µM de TTAB | 7.10 ± 0.01           |

Taula II.2. Composició i conductivitats de les mostres utilitzades en l'experiment de "stacking".

Sota aquestes condicions es va constatar l'efecte notable que té utilitzar matrius de mostra menys conductives que el tampó, tal i com apareix a la figura 2.10. on es compara l'anàlisi de les mostres M1 i M6.

Es pot observar com l'altura dels pics per M6 augmenta i com, simultàniament l'amplada disminueix, donant lloc a un senyal, una eficàcia i una resolució molt millors. Aquests resultats deguts a l'efecte "stacking" són similars als obtinguts per altres autors (MEV 79)(AGM 93).

Una comprovació de que té lloc l'efecte "stacking" és la mesura de les amplades dels pics. Introduïnt les dades experimentals en l'expressió (1.5) del primer capítol es pot conèixer l'amplada que ocuparia inicialment la mostra a partir de les condicions d'injecció, que en aquest cas resultaria ser de 14 mm. A partir de la figura 2.10 A) es pot estimar una amplada a la base pel pic de SCN<sup>-</sup> de 20 mm i pel de Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> de 30 mm. En el cas del cianur d'Ag de la figura, l'amplada de la part superior del pic és de l'ordre de 15 mm, valor concordant amb l'amplada injectada. Aquests resultats mostren que en el cas de M1 no hi ha cap efecte de concentració donat que els pics tenen una amplada similar o superior (per efectes de dispersió) a la d'injecció.

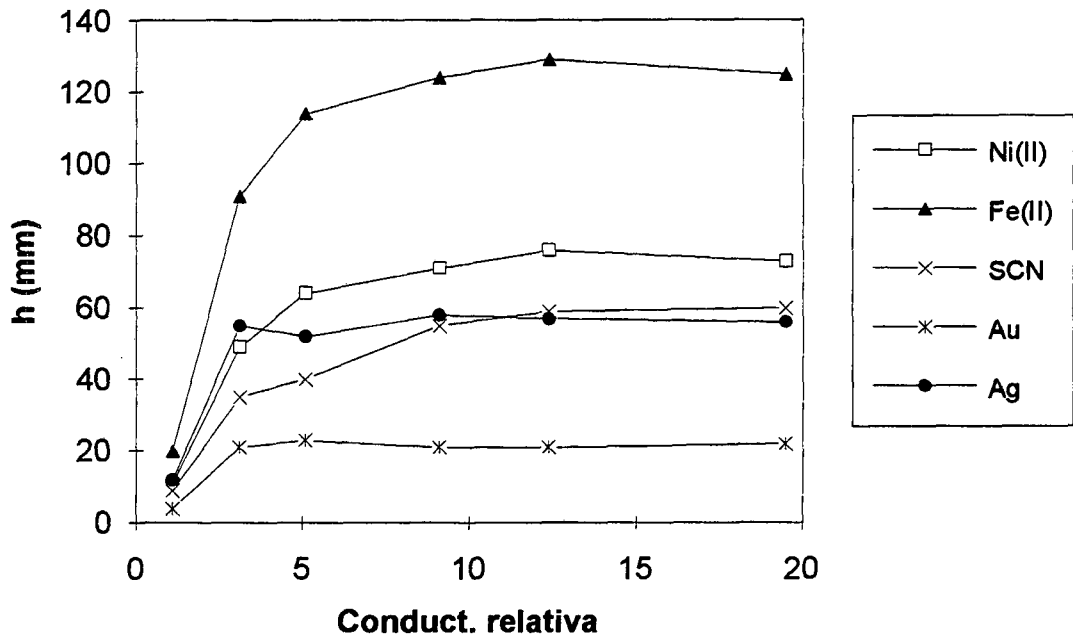


Figura 2.11 Altures de pics de les mostres de la Taula II.2 en funció de la conductivitat relativa entre el tampó i la mostra.

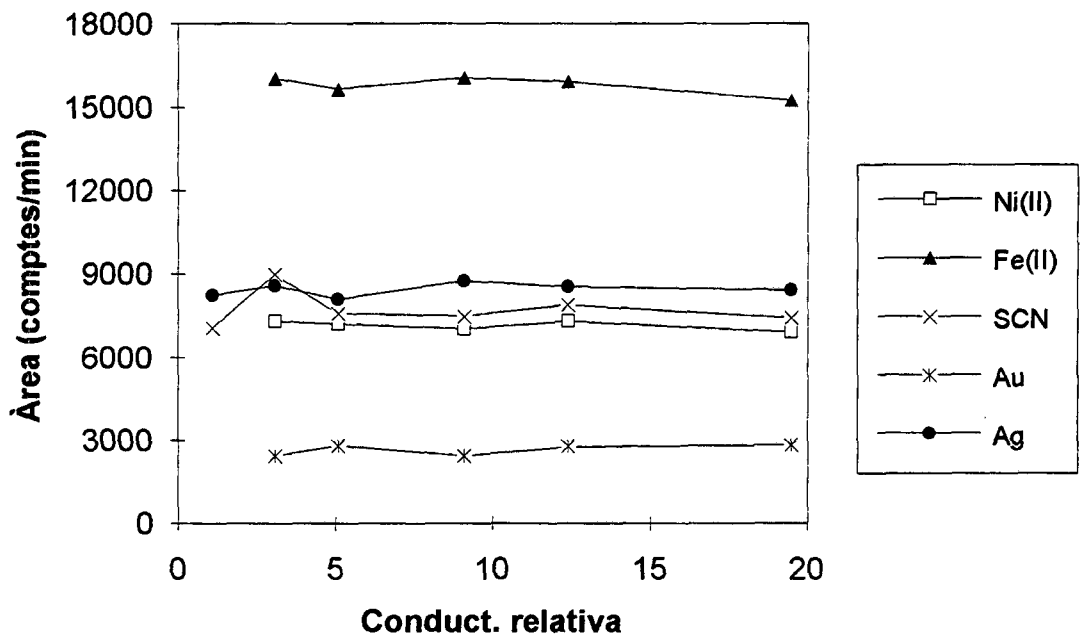


Figura 2.12 Àrees normalitzades de pics de les mostres de la Taula II.2 en funció de la conductivitat relativa entre el tampó i la mostra.

A la figura 2.11 apareixen les altures dels pics dels analits de les mostres de la taula II.2 (promig de dues rèpliques) en funció del quocient entre la conductivitat del tampó utilitzat i la conductivitat de la mostra injectada. Es constata que l'altura del pic millora progressivament conforme la mostra és menys conductiva, tot i que més enllà d'una relació de 10 l'efecte de concentració és limitat. Aquests resultats són concordants amb els estudis d'optimització per "stacking" realitzats per alguns autors (BUC 91) i indiquen que l'altura del pic no és una bona variable per quantitzar una mostra amb matriu desconeguda i que la conductivitat de la matriu és molt important de cara a obtenir una bona altura del pic.

D'altra banda a la figura 2.12 es constata que les àrees normalitzades dels pics (àrea / temps(min)) són iguals per la mateixa mostra fet que indica que quan s'aplica l'efecte de "stacking" els valors d'àrea no es veuen afectats i, per tant, es pot quantificar la mostra de manera correcta.

Quan s'estudien les altures s'observa com el cianur de Fe(II) és més sensible als canvis de conductivitat, mentre que els cianurs d'Au i Ag en són molt poc sensibles a partir de certa relació de conductivitats. Aquests resultats es poden explicar tenint en compte que, a part de la relació de conductivitats, hi ha altres efectes com el temps de contacte entre els analits i la zona de baixa conductivitat, que influeixen en la concentració de la mostra dins del capil·lar i que depenen de variables com la mobilitat de la zona i dels analits (per tant l'efecte de concentració és diferent per cada compost) i de l'amplitud de la zona de baixa conductivitat (temps d'injecció) com es constatarà posteriorment.

Si s'utilitza la relació d'altures de cada mostra respecte M1 per estimar la concentració que ha tingut lloc dins del capil·lar per efecte "stacking" es veu que com a màxim es poden aconseguir concentracions de 6.9 cops pel cianur de Ni, 6.3 pel de Fe, 6.7 pel de  $\text{SCN}^-$ , 5.5 pel d'Au i 4.8 pel d'Ag.

Un altre factor que és important dins de la utilització de l'efecte "stacking" és la influència de la zona injectada sobre l'altura del pic (veure capítol 1). Per fer un estudi d'aquesta variable, es va injectar una mostra de concentració inferior a l'anterior i de composició similar als lixiviats de minerals d'or (4.8 ppm de  $\text{SCN}^-$ , 1.3 ppm de Cu com a  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ , 0.56 ppm de Fe com a  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , 0.59 ppm de Ni com a  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ , 1.1 ppm de Ag com a  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  i



2.0 ppm d'Au en forma de  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  ) dissolta en 500 ppm de NaCN a pH=11 (mateixa matriu que M3) i es va variar el temps d'injecció entre 5 i 100 segons.

La dissolució reguladora i les condicions de voltatge i longitud d'ona van ser les mateixes que en l'experiment anterior i es va utilitzar un capil.lar de 54 cm de longitud total i 30 cm de longitud de detecció.

A la figura 2.10. apareixen dos electroforogrames obtinguts injectant la mateixa mostra utilitzant 5 s i 75 s de temps d'injecció sota condicions de "stacking" . Es pot constatar com l'efecte d'augment de les altures del pic i dels seus eixamplaments és notable si es comparen aquests dos casos.

Realitzant les mesures de l'altura dels pics i de les àrees normalitzades respecte el temps en funció del temps d'injecció, s'obtenen els resultats que apareixen en les figures 2.14 i 2.15.

En la primera figura s'observa que l'altura del pic (promig de dos valors) creix conforme augmenta el temps d'injecció. Això es pot explicar pel fet de que conforme s'introdueix una amplada de mostra major, les espècies migren durant més temps en un medi poc conductiu i, per tant, es veuen sotmeses a un efecte de concentració per "stacking" major.

Si no s'utilitzés l'efecte "stacking", i suposant que no hi hagués dispersions importants dels pics, un augment del temps d'injecció no influiria sobre l'altura del pic i solament provocaria el seu eixamplament donat que mentre que l'àrea creixeria proporcionalment a la mostra injectada l'altura es mantindria constant (expressió (1.16)).

En la representació de l'àrea normalitzada en funció del temps d'injecció (figura 2.15 ) s'obté una correlació lineal que verifica les expressions (1.23) i (1.5) i mostra novament que l'efecte "stacking" no té cap efecte negatiu sobre la mesura d'àrees.

Si es comparen les figures 2.14 i 2.15 , i donat que l'amplada del pic és proporcional al quocient entre l'àrea i l'altura, s'arriba a la conclusió ( ja visible en la figura 2.13) de que l'amplada del pic augmenta amb el temps d'injecció.

Els resultats del comportament de l'altura dels pics i de la seva amplada amb el temps d'injecció són concordants amb els trobats per altres autors analitzant altres tipus de mostres (JAB 93).

Com a conclusió, s'ha vist que l'elecció d'una longitud d'ona adequada dins d'un mètode de detecció directe ha de permetre optimitzar l'altura i l'àrea del pic de manera simultània i sense interferir en la resolució i en l'eficàcia. Una conductivitat adequada del tampó millora l'altura i disminueix l'amplada dels pics mantenint l'àrea constant mentre que l'augment de la zona d'injecció augmenta l'altura i l'amplada dels pics, alhora que l'àrea. Aquests resultats concorden amb els de la taula I.2.

La combinació d'aquest efectes i dels que influeixen sobre la mobilitat ha de permetre obtenir altures de pics elevades en temps de detecció curts i mantenir eficàcies i resolucions adequades per una bona anàlisi del cianurs.

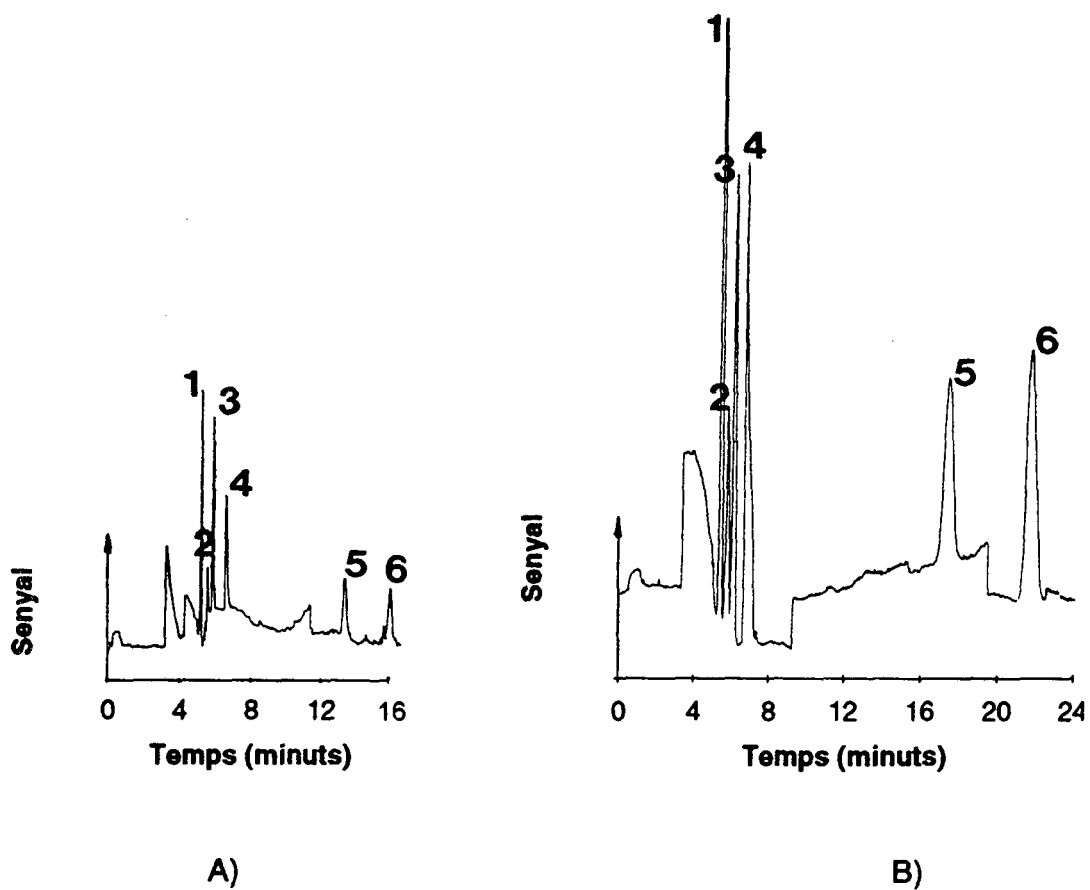


Figura 2.13. Electroforogrames d'una mateixa mostra per temps d'injecció diferents:

A) 10 s B) 75 s.

1-  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$  2-  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  3-  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  4-  $\text{SCN}^-$  5-  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  6-  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$

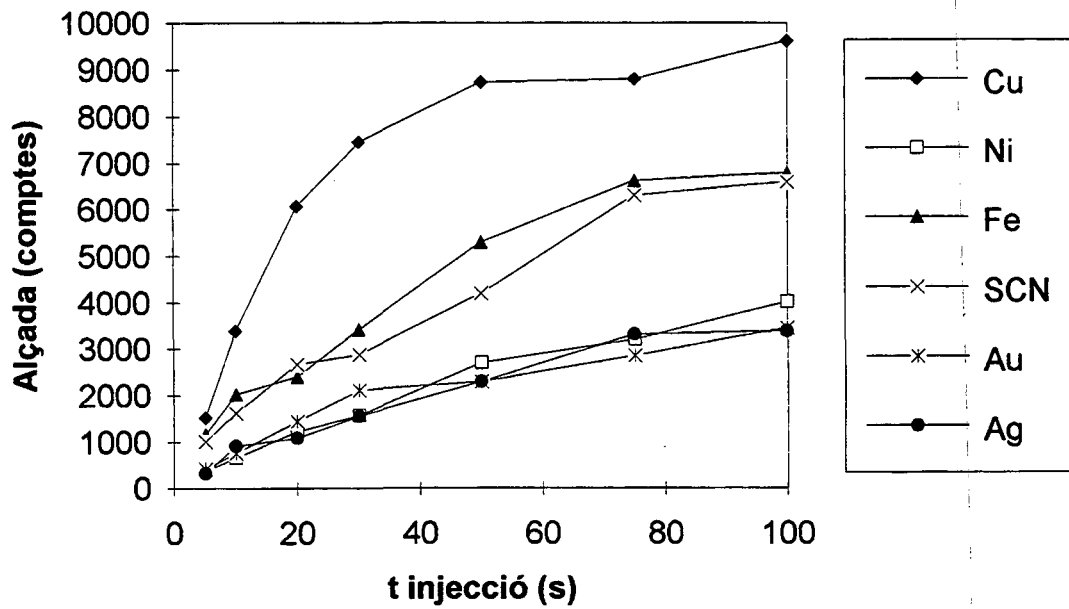


Figura 2.14. Altures de pics en funció del temps d'injecció.

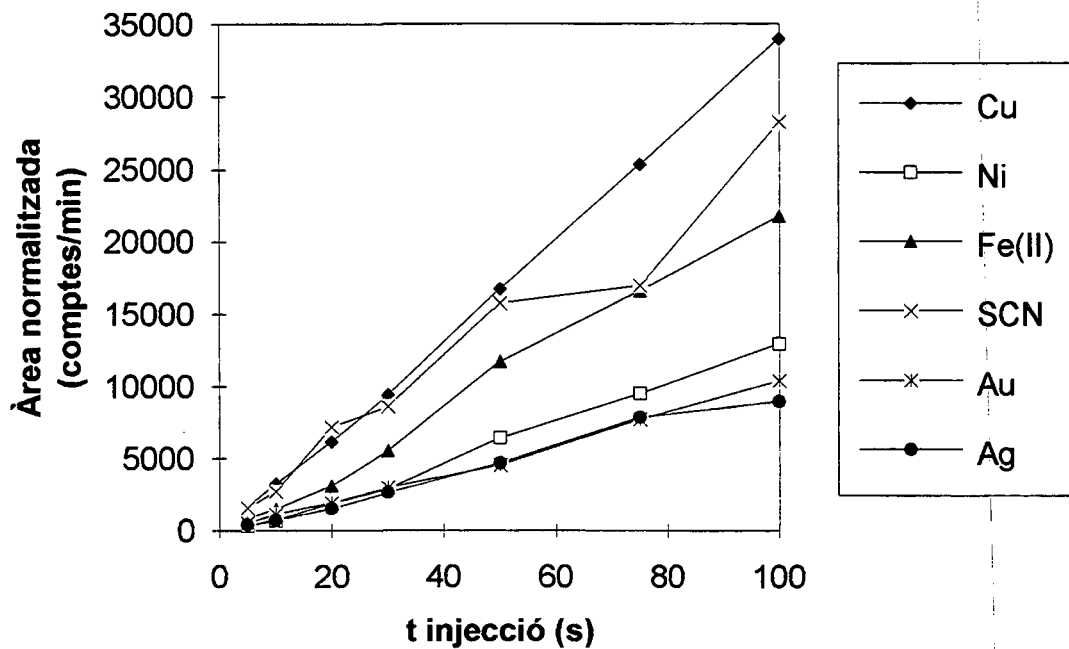


Figura 2.15. Àrees normalitzades dels pics en funció del temps d'injecció.

## 2.4. REFERÈNCIES

- (AFM 93) M. Aguilar, A. Farran, M. Martínez, J. Chromatogr. 635, (1993), 127-131.
- (AGM 93) M. Albin, P. D. Grossman, S. E. Moring, Anal. Chem. 65, (1993), 489 A-497 A.
- (AGU 90) M. Aguilar, Química Analítica 9, (1990), 129-143.
- (AHZ 89) M. Aguilar, X. Huang, R. N. Zare, J. Chromatogr. 480, (1989), 427-431.
- (BRI 57) J. Brigando, Bull. Soc. Chim. Fr. 24, (1957), 503-516.
- (BSR 54) R. P. Buck, S. Singhadeja, L. B. Rogers, Anal. Chem. 26, (1954), 1240-1242.
- (BST 93) W. Buchberger, O. P. Semenova, A. R. Timerbaev, J. High Resolut. Chromatogr., (1993), 16, 153-156.
- (BUC 91) D. S. Burgi, R. L. Chien, Anal. Chem. 63, (1991), 2042-2047.
- (BUH 94) W. Buchberger, P. R. Haddad, J. Chromatogr. A, 687, (1994), 343-349.
- (COO 91) B. J. Compton, E. A. O'Grady, Anal. Chem. 63, (1991), 2597-2602.
- (FOS 64) M. H. Ford-Smith " The Chemistry of Complex Cyanides; a literature survey" H. M. Stationery Off., London, 1964.
- (GHG 91) K. Ghowski, R. J. Gale, J. Chromatogr. 559, (1991), 93-101.
- (GOI 90) W. A. Gobie, C. F. Ivory, J. Chromatogr. 516, (1990), 191-198.

- (HIN 75) J. O. N Hinckley, J. Chromatogr. 109, (1975), 209-217.
- (HJE 85) S. Hjertén, J. Chromatogr. 347, (1985), 191-198.
- (HLG 89) X. Huang, J. A. Luckey, M. J. Gordon, R. N. Zare, Anal. Chem. 61, (1989), 786-770.
- (JAB 93) P. Jandik, G. Bonn, "Capillary Electrophoresis of Small Molecules and Ions", VCH, New York, 1993.
- (KUH 90) W. G. Kuhr, Anal. Chem. 62, (1990), 403R-414R.
- (KUM 92) W. G. Kuhr, C.A. Monnig, Anal. Chem. 64, (1992), 389R-407R.
- (LAM 90) W. J. Lambert, J. Chem. Educ. 67, (1990), 150-153.
- (LID 95) D. R. Lide "CRC Handbook of Chemistry & Physics" 76<sup>th</sup> edition, CRC press, New York, 1995.
- (MAH 92) J. Marsden, I. House, "The chemistry of gold extraction", Ellis Horwood, New York, 1992.
- (MAR 92) V. Martí, Projecte Fí de Carrera, Universitat Politècnica de Catalunya, 1992.
- (MEV 79) F. E. P. Mikkers, F. M. Everaerts, Th. P. E. M. Verheggen, J. Chromatogr. 169, (1970), 11-20.
- (PED 74) D. D. Perrin, B. Dempsey, " Buffers for pH and Metal Ion Control ". Chapman and Hall, London, 1974.
- (PUI 83) I. Puigdomènech, "INPUT, SED and PREDOM: Computer programs drawing equilibrium diagrams" .Report Trita-OOK-3010, RIT, Stockholm (1983)
- (SAW 94) P. L. Sibrell, G. B. Atkinson, L. A. Walters  
Report of investigations 9507, U.S. Bureau of Mines, 1994.

(SBH 91) K. Salomon, D. S. Burgi, J. C. Helmer, J. Chromatogr. 559, (1991), 69-80.

(SCK 91) C. Schwer, E. Kenndler, Anal. Chem. 63, (1991), 1801-1807.

(SHA 76) A. G. Sharpe, " The chemistry of cyano complexes of the transition metals ", Academic Press., London, 1976.

(TMN 83) T. Tsuda, K. Nomura, G. Nakagama, J. Chromatogr. 264,(1983), 385.

(TSU 87) T. Tsuda, J. of High resolution Chromatogr. & Chromatogr. Communications 10, (Nov. 1987), 622-624.